

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>H01M 8/10, 8/02</b>		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/39876</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	6. Juli 2000 (06.07.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/03975		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Dezember 1999 (13.12.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 59 765.7 23. Dezember 1998 (23.12.98) DE		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; D-52425 Jülich (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DIVISEK, Jiri [DE/DE]; Gutenbergstrasse 34, D-52428 Jülich (DE).			
(74) Anwalt: NAEVEN, Ralf; König & Kollegen, Habsburgerallee 23 - 25, D-52064 Aachen (DE).			

(54) Title: ELECTRODE-ELECTROLYTE UNIT FOR A FUEL CELL AND FUEL CELL

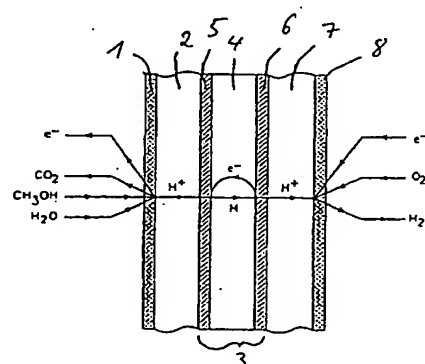
(54) Bezeichnung: ELEKTRODEN-ELEKTROLYT-EINHEIT FÜR EINE BRENNSTOFFZELLE

## (57) Abstract

The invention relates to an electrode-electrolyte unit for a fuel cell, especially a direct methanol fuel cell comprising a barrier layer between two electrolyte layers. Said barrier layer enables transmission of protons but prevents the transfer of additional substances, especially methanol, to the side of the cathode. Barrier layer materials in prior art are palladium-silver-alloys which are very cost-intensive or vanadium, nickel and titanium based metal hydrides. The utilisation thereof in the case of polymer membranes involves a higher risk of corrosion. The barrier layer unit (3) comprises a barrier layer (4) consisting of electroconductive carbon. When the layers are thin, the barrier layer (4) is sufficiently permeable for atomic or molecular hydrogen and is, at the same time, sufficiently permeable for additional substances, e.g. methanol or water.

## (57) Zusammenfassung

Eine Elektroden-Elektrolyt-Einheit für eine Brennstoffzelle, insbesondere für eine Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, mit einer Sperrschicht zwischen zwei Elektrolytschichten, die ein Weiterleiten von Protonen ermöglicht, aber das Übertreten anderer Stoffe, insbesondere des Methanols, auf die Kathodenseite verhindert. Bekannte Sperrschichtmaterialien sind Palladium-Silber, Legierungen, die sehr kostenintensiv sind oder Metallhydride auf der Basis von Vanadium, Nickel und Titan, deren Verwendung im Falle von Polymermembranen mit einer erhöhten Korrosionsgefahr verbunden ist. Die Sperrschichteinheit (3) umfaßt eine Sperrschicht (4) aus elektrisch leitendem Kohlenstoff. Bei dünnen Schichten ist die Sperrschicht (4) hinreichend durchlässig für atomaren oder molekularen Wasserstoff gleichzeitig aber hinreichend undurchlässig für andere Stoffe, wie z.B. Methanol oder Wasser.



### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Elektroden-Elektrolyt-Einheit für eine Brennstoffzelle

### 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Elektroden-Elektrolyt-Einheit für eine Brennstoffzelle, umfassend eine im Einsatz einen Brennstoff oder ein Brennstoffgemisch kontaktierende Anode, eine im Einsatz einen Reaktionsstoff oder ein Reaktionsstoffgemisch kontaktierende Kathode sowie -  
10 zwischen Anode und Kathode angeordnet - mindestens eine protonenleitfähige Elektrolytschicht, mindestens eine den Durchtritt von atomarem oder molekularem Wasserstoff erlaubende, den Durchtritt anderer aus dem Brennstoff oder dem Brennstoffgemisch und/oder dem Reaktionsstoff oder dem Reaktionsstoffgemisch stammender Stoffe hindernde Sperrschicht. Die Erfindung betrifft des weiteren eine Brennstoffzelle.

15 Eine Elektroden-Elektrolyt-Einheit sowie eine Brennstoffzelle der eingangs genannten Art sind aus der DE 196 464 87 A1 bekannt. Dort ist es offenbart, die Sperrschicht aus einer Palladium-Silber-Legierung zu bilden und zwischen zwei Elektrolytschichten, die beispielsweise aus polymeren Membranen gebildet sind, anzuordnen. Die bekannte Sperrschicht erlaubt die Diffusion  
20 von atomarem Wasserstoff, während die Elektrolytschichten protonenleitfähig sind. An der der Anode zugewandten Seite der Sperrschicht muß daher eine Kombination von Protonen und Elektronen zu atomarem Wasserstoff und auf der der Kathode zugewandten Seite eine Dissoziation des Wasserstoffs in Protonen und Elektronen stattfinden. Es ist bekannt, diese Transferreaktionen durch poröse Schichten, z.B. aus Platin bzw. aus Platin-Ruthenium-Legierung zu kataly-  
25 sieren. Die Sperrschicht dient dazu, ein Übertreten anderer Stoffe, als Wasserstoff von der Anoden- zur Kathodenseite möglichst weitgehend zu verhindern. Hierzu besteht insbesondere bei mit Alkoholen als Brennstoff betriebenen Membran-Brennstoffzellen Bedarf, da der verwendete Alkohol, insbesondere Methanol, nur unvollständig an der Anodenseite verbraucht wird und durch die üblicherweise für die Elektrolyt-Polymermembranen verwendeten Materialien (z.B.  
30 Nafion<sup>®</sup>) hindurchtreten kann. Ohne Sperrschicht würde somit das hindurchtretende Methanol nicht mehr zur Energieerzeugung beitragen können und würde außerdem die Kathodenreaktion hemmen. Die bekannten Sperrschichten aus Palladium-Silber-Legierungen können den Durchtritt des Methanols zur Kathodenseite wirkungsvoll herabsetzen und möglicherweise sogar vollständig verhindern und somit den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle erheblich erhöhen. Palladi-

um-Silber-Legierungen sind jedoch teuer, so daß eine wirtschaftliche Anwendung nur unter günstigen Bedingungen möglich ist.

5 Überdies kann aus einer Palladium-Silber-Legierung das Silber während des Betriebs der Brennstoffzelle austreten und die Polymermembranen vergiften.

Des weiteren ist es bekannt (J. Electrochem. Soc., Vol.142, (1995) L 119), eine Sperrschicht aus einem Vanadium-Nickel-Titan-Metallhydrid zu verwenden, welches im Vergleich zur Palladium-Silber-Legierung wesentlich preiswerter ist. Derartige Metallhydride bringen allerdings eine  
10 höhere Korrosionsgefahr aufgrund der sauren Polymerelektrolyten mit sich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Elektroden-Elektrolyt-Einheit mit einer preiswerten und beständigen Sperrschicht bzw. eine mit einer solchen Elektroden-Elektrolyt-Einheit versehene Brennstoffzelle zur Verfügung zu stellen.

15 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die mindestens eine Sperrschicht aus einem elektrisch leitenden Kohlenstoff besteht.

In den elektronenleitenden Modifikationen des Kohlenstoffes ist bei den üblichen Schichtdicken von 1 bis 50 Mikrometern eine für die Sperrschicht hinreichende Wasserstoffleitfähigkeit gegeben.  
20 ben. Der Kohlenstoff ist hinsichtlich der verwendeten Elektrolyten absolut korrosionsfest.

Die erfindungsgemäße Elektroden-Elektrolyt-Einheit kann auch so ausgebildet sein, daß die mindestens eine Sperrschicht aus Graphit oder aus Glaskohlenstoff besteht.

25 Weiterhin kann die Elektroden-Elektrolyt-Einheit so ausgebildet sein, daß die mindestens eine Sperrschicht zwischen zwei Elektrolytschichten angeordnet und auf beiden Seiten der mindestens einen Sperrschicht jeweils eine poröse, katalytisch aktive Schicht aufgebracht ist, wobei die der Anode zugewandte katalytisch aktive Schicht eine Transferreaktion von Protonen und Elektronen zu atomarem oder molekularem Wasserstoff und die der Kathode zugewandte katalytisch  
30 aktive Schicht eine Transferreaktion von atomarem oder molekularem Wasserstoff zu Protonen und Elektronen katalysiert.

Die der Anode zugewandte Schicht bildet quasi eine Hilfskathode und die der Kathode zugewandte Schicht eine Hilfsanode. An der Hilfskathode kombinieren Elektronen und Protonen zu atomarem oder molekularem Wasserstoff, der dann die Sperrschicht durchläuft. Die für die Rekombination notwendigen Elektroden, die auf der Hilfsanodenseite bei der Erzeugung der Protonen entstehen, fließen in umgekehrter Richtung.

Es ist auch möglich, die erfindungsgemäße Elektroden-Elektrolyt-Einheit so auszubilden, daß die Sperrschicht oder eine der Sperrschichten unmittelbar auf der Anode angebracht ist.

Im Falle der unmittelbar an der Anode angebrachten Sperrschicht kann die erfindungsgemäße Elektroden-Elektrolyt-Einheit auch so ausgebildet sein, daß auf der an der Anode angebrachten Sperrschicht auf ihrer der Kathode zugewandten Seite eine poröse, katalytisch aktive Schicht aufgebracht ist, die eine Transferreaktion von atomarem oder molekularem Wasserstoff zu Protonen und Elektronen katalysiert.

Wird die Sperrschicht unmittelbar an der Anode angebracht, wird eine Hilfskathode nicht mehr benötigt. Bei einer derartigen geometrischen Anordnung entstehen nämlich vor der Sperrschicht keine Protonen. Die Sperrschicht und die Anode bilden vielmehr eine Einheit, die aus dem Brennstoff bzw. dem Brennstoffgemisch Protonen abspaltet, die dann den angrenzenden Elektrolyten durchwandern.

Im folgenden ist anhand der einzigen Figur ein Ausbildungsbeispiel der erfindungsgemäßen Elektroden-Elektrolyt-Einheit dargestellt.

Die Figur gibt schematisch den Aufbau einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit für den Betrieb einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle wieder. Eine poröse, katalytisch wirksame Anode 1 aus seiner Platin-Ruthenium-Legierung ist im Einsatz der Brennstoffzelle in unmittelbarem Kontakt mit einem Gemisch aus Methanol und Wasser. In einer mehrstufigen Reaktion werden aus dem Brennstoffgemisch Protonen abgespalten. Als Reaktionsprodukt entsteht u.a.  $\text{CO}_2$ , das aus dem hier nicht dargestellten Anodenraum heraus abgeführt wird. Mit jedem erzeugten Proton wird auch ein Elektron  $e^-$  für die Stromerzeugung zur Verfügung gestellt. Die Protonen wandern durch eine Elektrolytschicht 2, die eine Polymermembran ist. Das Proton trifft dann auf die Sperrschichteinheit 3, die aus einer Sperrschicht 4 aus Graphit und zwei porös ausgebildeten Platinschichten 5 und 6 zusammengesetzt ist. Die erste Platinschicht 5 fungiert als katalytisch

aktive Hilfskathode, an der die auftreffenden Protonen mit Elektronen kombinieren. Der neutrale Wasserstoff diffundiert dann in atomarer oder molekularer Form durch die Sperrschicht 4 hindurch und trifft auf die ebenfalls als katalytisch aktive Hilfsanode wirkende zweite Platinschicht 6, an der die Wasserstoffatome ihr Elektron wieder abgeben. Die Sperrschicht 4 ist elektrisch leitend so daß die an der zweiten Platinschicht 6 frei werdenden Elektronen zur ersten Platinschicht 5 fließen können. Die an der zweiten Platinschicht 6 erzeugten Protonen wandern dann durch eine zweite Elektrolytschicht 7, die aus dem gleichen Material besteht wie die erste Elektrolytschicht 2, zur Kathode 8. An der Kathode 8, die hochporös ist und aus Platin besteht, reagieren die Protonen unter Aufnahme jeweils eines Elektrons mit Sauerstoff zu Wasser. Die für den Wasserstoff durchlässige Sperrschicht 4 ist undurchlässig gegenüber Wasser, Methanol, Kohlendioxyd und Sauerstoff. Hierdurch wird insbesondere vermieden, daß der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle aufgrund eines Übertritts von Methanol zur Kathodenseite verringert wird.

Die in der Figur dargestellte Elektroden-Elektrolyt-Einheit kann auch in Wasserstoffbrennstoffzellen eingesetzt werden. In diesem Fall verhindert die Sperrschicht 4 insbesondere das Austrocknen der Anode, da die Diffusion der Wassermoleküle zur Kathodenseite gehemmt wird.

**BEZUGSZEICHENLISTE**

- 1 Anode
- 2 erste Elektrolytschicht
- 5 3 Sperrschichteinheit
- 4 Sperrschicht
- 5 erste Platinschicht
- 6 zweite Platinschicht
- 7 zweite Elektrolytschicht
- 10 8 Kathode

## Ansprüche

- 5 1. Elektroden-Elektrolyt-Einheit für eine Brennstoffzelle, umfassend
- eine im Einsatz einen Brennstoff oder ein Brennstoffgemisch kontaktierende Anode (1),
  - eine im Einsatz einen Reaktionsstoff oder ein Reaktionsstoffgemisch kontaktierende Kathode (8) sowie
- zwischen Anode (1) und Kathode (8) angeordnet
- 10 - mindestens eine protonenleitfähige Elektrolytschicht (2,7),
- mindestens eine den Durchtritt von atomarem oder molekularem Wasserstoff erlaubende, den Durchtritt anderer aus dem Brennstoff oder dem Brennstoffgemisch und/oder dem Reaktionsstoff oder dem Reaktionsstoffgemisch stammender Stoffe hindernde Sperrschicht (4),
- dadurch gekennzeichnet, daß**
- 15 - die mindestens eine Sperrschicht (4) aus einem elektrisch leitenden Kohlenstoff besteht.
2. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Sperrschicht (4) aus Graphit besteht.
- 20 3. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Sperrschicht (4) aus Glaskohlenstoff besteht.
4. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Sperrschicht (4) zwischen zwei Elektrolytschichten (2 bzw. 7) angeordnet und auf beiden Seiten der mindestens einen Sperrschicht (4) jeweils eine poröse, katalytisch aktive Schicht (5 bzw. 6) aufgebracht ist, wobei die der Anode zugewandte katalytisch aktive Schicht (5) eine Transferreaktion von Protonen und Elektronen zu atomarem oder molekularem Wasserstoff und die der Kathode zugewandte katalytisch aktive Schicht (6) eine Transferreaktion von atomarem oder molekularem Wasserstoff zu Protonen und Elektronen
- 25 katalysiert.
- 30 5. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht (4) oder eine der Sperrschichten (4) unmittelbar auf der Anode (1) angebracht ist.



6. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß auf der an der Anode (1) angebrachten Sperrschicht (4) auf ihrer der Kathode (8) zugewandten Seite eine poröse, katalytisch aktive Schicht (6) aufgebracht ist, die eine Transferreaktion von atomarem oder molekularem Wasserstoff zu Protonen und Elektronen katalysiert.
- 5
7. Brennstoffzelle mit einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 6.